

49 1000
КАЗАНСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. И. УЛЬЯНОВА-ЛЕНИНА

На правах рукописи

НАЛЕТОВ Владимир Вениаминович

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МЕДИ
В СВЕРХПРОВОДНИКАХ $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$
МЕТОДОМ ЯКР

01.04.07 - физика твердого тела

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

КАЗАНЬ - 1992

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Казанского государственного университета

- Научный руководитель - доктор физико-математических наук, профессор Теплов М. А.
- Официальные оппоненты - доктор физико-математических наук Гарифуллин И. А.
- доктор физико-математических наук Якубовский А. Ю.
- Ведущая организация - Институт физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург)

Защита состоится 29 октября 1992 г. в 14³⁰ час на заседании специализированного Совета Д 053.29.02 при Казанском государственном университете им. В.И. Ульянова-Ленина (420008, г. Казань, ул. Ленина, 18).

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке университета.

Автореферат разослан 29 сентября 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
д.ф.-м.н., профессор



Малкин Б. С.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Со времени открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) прошло уже шесть лет, однако до сего времени механизм ВТСП остается неясным. По этой причине продолжают оставаться актуальными исследования ВТСП соединений всеми методами, позволяющими получить информацию о локальной структуре вещества, в том числе и исследования методами магнитного резонанса.

Цель настоящей работы - исследование кристаллической структуры, электронного строения и магнитных свойств соединений 1-2-3 сверхпроводящего состава методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР).

Научная новизна исследований заключается в следующем:

1. Впервые изучена на частотах ЯКР температурная зависимость скорости спин-спиновой релаксации ядер меди в соединении $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ и дана оценка времени корреляции флуктуаций сверхтонких магнитных полей на ядрах $\text{Cu}(2)$ при $T > T_c$: $\tau \approx 2 \cdot 10^{-15}$ с.

2. Впервые систематически изучено влияние дефицита кислорода "у" на скорость релаксации ядер $\text{Cu}(2)$ в сверхпроводниках $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ на частоте ЯКР 31,5 МГц. Установлено, что при $T > T_c$ резкий спад скоростей $T_1^{-1}(y)$, $T_2^{-1}(y)$ приходится на область значений "у" за порогом перколяции фазы Орто-I: $y > 0,23$.

3. Впервые систематически изучено на частотах ЯКР меди влияние парамагнитных примесей Yb^{3+} на спин-решеточную релаксацию ядер $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ в сверхпроводящих образцах $_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Экспериментальные данные, относящиеся к области низких температур, описываются на основе существующих представлений о ядерной релаксации через парамагнитные примеси. Обнаружено, что введение примеси Yb^{3+} влечет за собой возникновение дополнительного канала релаксации ядер $\text{Cu}(1)$, не связанного с прямым воздействием флуктуирующих локальных магнитных полей от ионов Yb^{3+} .

4. Впервые систематически изучена на частотах ЯКР спин-спиновая релаксация ядер меди в сверхпроводящих образцах $_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в слабых магнитных полях при $T = 4,2$ К. Обнаружено, что ядра $\text{Cu}(2)$ связаны сильным спин-спиновым взаимодействием с парамагнитными центрами меди в "плоскостях" CuO_2 .

Практическая ценность данной работы заключается в том что в ней, в отличие от других работ подобного рода, большое внимание уделяется измерениям спин-спиновой релаксации ядер меди и на конкретных примерах (параграфы 3.1, 3.3, 3.5) показывается эффективность этой методики импульсного ЯКР в применении к исследованиям ВТСП.

Автор защищает

1) результаты экспериментального исследования релаксации ядер ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y=0,05; 0,18$) при $T=4,2\pm 300\text{K}$.

2) результаты экспериментального исследования релаксации ядер ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ в зависимости от содержания кислорода ($y=0,11\pm 0,43$) на частоте ЯКР 31,5МГц при $T=4,2\text{K}$ и 120K и их интерпретацию;

3) результаты экспериментального исследования спин-решеточной релаксации ядер ^{63}Cu в $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x=0\pm 0,027$) при $T < T_c \approx 92\text{K}$ и их интерпретацию;

4) результаты экспериментального исследования на частотах ЯКР при температуре 4,2K спин-спиновой релаксации ядер ^{63}Cu в $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($T_c=83\pm 93\text{K}$ и $x=0; 0,012; 1$) в слабых магнитных полях и их интерпретацию.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на Итоговой конференции КГУ за 1987 год (Казань, 1988), 25-м Всесоюзном совещании по физике низких температур (Ленинград, 1988), XVIII Всесоюзной конференции по физике магнитных явлений (Калинин, 1988), I Всесоюзном совещании по ВТСП (Харьков, 1988), Международном семинаре по ВТСП (Дубна, 1989), II Всесоюзном совещании по ВТСП (Киев, 1989), X Международном симпозиуме по эффекту Яна-Теллера (Кишинев, 1989), Двухстороннем СССР и ФРГ семинаре по ВТСП (Таллинн, 1989), 25 Конгрессе Ампер (Штуттгарт, 1990), 26-м Всесоюзном совещании по физике низких температур (Донецк, 1990), Международной конференции по ВТСП и ЛЯ (Москва, 1991), III Всесоюзном совещании по ВТСП (Харьков, 1991), 29-м Совещании по физике низких температур (Казань, 1992).

Публикации. Основное содержание работы отражено в двадцати научных публикациях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введе-

ния, трех глав, заключения, библиографии (143 наименований). Работа содержит 159 страниц машинописного текста, в том числе 35 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

В первой главе дан обзор литературы по ЯМР и ЯКР меди в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$. Обзор играет роль введения в предмет исследований, из 82-х содержащихся в нем ссылок на литературу 70 ссылок относятся непосредственно к работам по ЯМР/ЯКР, выполненным в 1987-1992 годах.

Во второй главе описаны экспериментальная техника, созданная при участии автора (импульсный ЯКР-релаксметр, система измерения и стабилизации температуры, магнитная система), и методики приготовления образцов, определения критической температуры, измерения скоростей ядерной магнитной релаксации.

Третья глава содержит описание и интерпретацию результатов всех экспериментов, выполненных автором диссертации.

В параграфе 3.1 представлены данные измерений на частотах ЯКР скоростей спин-решеточной релаксации (СРР) и спин-спиновой релаксации (ССР) ядер ^{63}Cu в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ ($T_c = 93\text{K}$, $\nu_{\text{Cu}(2)} = 31,5\text{МГц}$, $\nu_{\text{Cu}(1)} = 22,0\text{МГц}$) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,82}$ ($T_c = 75\text{K}$, $\nu_{\text{Cu}(2)} = 30,6 \pm 30,8\text{МГц}$, $\nu_{\text{Cu}(1)} = 22,1\text{МГц}$, только "быстрорелаксирующие центры") при температурах $4,2 \pm 300\text{K}$. Данные о СРР ядер меди в первом из упомянутых образцов повторяют и подтверждают результаты измерений других авторов, остальные данные получены впервые. Обнаружено, что увеличение дефицита кислорода "у" от 0,05 до 0,18 приводит к качественному изменению температурной зависимости СРР: на кривой $T_1^{-1}(T)$ для ядер $\text{Cu}(2)$ исчезает излом при $T \sim T_c$, а релаксация ядер $\text{Cu}(1)$ замедляется и теряет сильную зависимость от температуры при $T > T_c$. Экспериментальные данные анализируются на основе теоретической модели электронного строения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, предложенной Завидоновым и Ереминим (ЗЕ)¹⁾. Эта модель позволяет хорошо описать температурные зависимости СРР, однако экспериментальные данные о ССР ядер меди согласуются с моделью ЗЕ значительно хуже.

Спин-спиновая релаксация ядер меди характеризуется сле-

1) Завидонов А.Ю. и др. - СФХТ. - 1990. - Т.3, № 8. - С.1597-1611.

дующими особенностями (рис.1): 1) зависимость $T_2^{-1}(T)$ ядер Cu(2) имеет ступенчатый вид, спад скорости T_2^{-1} при понижении температуры начинается при $T \approx 100\text{K}$; 2) при $T \approx 35\text{K}$ наблюдается ускорение релаксации ядер Cu(2); 3) скорость T_2^{-1} ядер Cu(1) слабо изменяется в диапазоне $T=4,2-200\text{K}$; 4) скорости T_2^{-1} ядер Cu(2) и Cu(1) при $T=4,2\text{K}$ заметно превосходят скорости ССР, обусловленной только диполь-дипольным взаимодействием ядерных моментов меди. Показано, что превышение скорости T_2^{-1} ядер Cu(2) при $T > 100\text{K}$ относительно ее значения при $4,2\text{K}$ определяется флуктуирующими сверхтонкими магнитными полями на ядрах меди. Впервые произведена оценка времени корреляции флуктуаций: $\tau_c \approx 2 \cdot 10^{-15}\text{c}$.

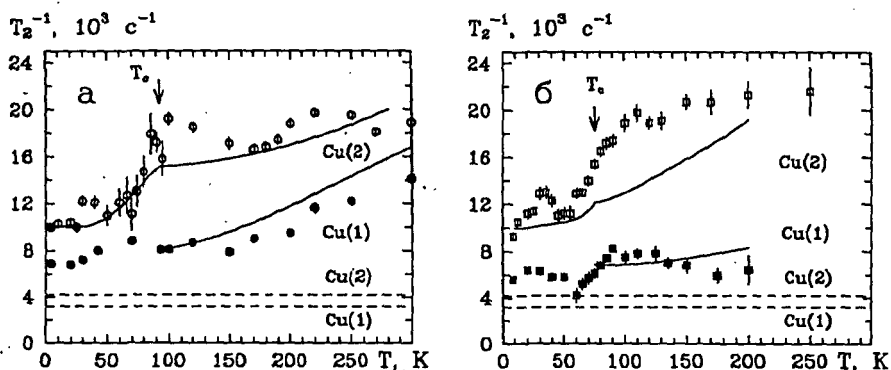


Рис.1. Температурная зависимость скорости ССР ядер ^{63}Cu в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ (а) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,82}$ (б); пунктирные линии - вклад за счет диполь-дипольного взаимодействия ядер ^{63}Cu , сплошные линии - расчет по модели Завидонова и Еремина¹⁾.

Параграф 3.2 представляет собой часть обзора, посвященную анализу фазового состава, транспортных и магнитных свойств соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$.

Основные выводы параграфа:

1. Соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с дефицитом кислорода $0,06 \leq y \leq 0,33$ являются неоднородными. Равновесный состав их можно условно определить как совокупность одной сверхпроводящей и двух не-сверхпроводящих фаз:

- упорядоченная фаза Орто-I является сверхпроводящей, $\sim 90\text{K}$ -

- плато" в зависимости $T_c(y)$ обеспечивается, по-видимому, перколяцией кластеров Орто-I с минимальным размером в плоскости ab порядка сверхпроводящей длины когерентности ξ_{ab} , порог перколяции $y_c \approx 0,22$ ²⁾;
- частично-упорядоченная фаза Орто-III (стехиометрический состав $y=0,33$, пары "полных" цепей перемежаются одиночными "пустыми"³⁾) не является сверхпроводящей вследствие малой длины "структурной когерентности"⁴⁾ в направлении оси a ($<\xi_{ab}$);
 - разупорядоченная фаза включает в себя кластеры, содержащие случайные одиночные, двойные и тройные вакансии в позиции O(1) или короткие цепи этих вакансий.
2. Объем фазы Орто-I быстро сокращается с появлением кислородного дефицита^{3, 5)}: при $y=0,06$ он уменьшается приблизительно на 1/3, а при $y=0,15$ достигает $\approx 50\%$ объема образца.
3. Несверхпроводящие фазы вещества содержат значительное количество магнитных центров Cu^{2+} ⁶⁾. Структура центров неизвестна, наиболее вероятными представляются одиночные "дефектные" локализованные центры Cu^{2+} , а также парные обменно-связанные комплексы $Cu(1)-Cu(2)$ ⁷⁾ и $Cu(2)-Cu(2)$ ⁸⁾. Характерные энергии магнитных возбуждений - от 10K до 300K^{7, 9)}.
4. Магнитные центры Cu^{2+} оказывают, по-видимому, сильное влияние на измеряемые в экспериментах интегральные магнитные^{2, 6)} и транспортные^{10, 11)} характеристики сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ в режиме "слабого допирования", в том числе, на спектральные и релаксационные параметры ЯМР (ЯКР)^{12, 13)}.

-
- 2) Osofsky M.S. et al.-Phys.Rev.B.-1992.-V.45.-P.4916-4922.
- 3) Ceder G. et al.-Physica C.-1991.-V.177.-P.106-114.
McCormack R. et al.-Phys.Rev.B.-1992.-V.45.-P.12976-12987.
- 4) Jorgensen J.D.et al.-Physica C.-1991.-V.185-189.-P.184-189.
- 5) Graf T. et al.-J.Less-Common Met.-1990.-V.159.-P.349-361.
- 6) Fisher R.A., Gordon J.E. Phillips N.E. The Debye temperature of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and its dependence on the volume fraction of superconductivity // Preprint.-1992.
- 7) Stankowski J.et al.-Acta Phys.Pol.A.-1991.-V.80.-P.571-581.
- 8) Aharony A. et al.-Phys.Rev.Lett.-1988.-V.60.-P.1330-1333.
- 9) Rossat-Mignod J. et al.-Physica C.-1991.-V.185-189.-P.86-92.

В параграфе 3.3 представлены результаты исследования зависимости скоростей релаксации ядер ^{63}Cu на частоте ЯКР 31,5 МГц от содержания кислорода в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при температурах 4,2 К и 120 К.

1. Скорость T_1^{-1} при $T=4,2\text{ К}$ не зависит от y . По-видимому, при низких температурах СРР ядер ^{63}Cu происходит через парамагнитные примеси. Сопоставив имеющиеся в литературе данные о СРР ядер $\text{Cu}(2)$ и $\text{Cu}(1)$ в разных образцах YBaCuO , можно достаточно уверенно утверждать, что отсутствие зависимости скорости T_1^{-1} от y и, в частности, отсутствие заметного скачка этой скорости в области $y=0,2+0,3$ есть доказательство эквивалентности резонирующих на частоте 31,5 МГц ядер меди во всех изученных образцах.

2. Спин-спиновую релаксацию при $T=4,2\text{ К}$ характеризует заметная зависимость от y : в области $y>0,3$ скорость T_2^{-1} имеет величину близкую к той, которая определяется магнитным диполь-дипольным взаимодействием ядер меди ($4,2 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$, см. параграф 3.1), а при $y \leq 0,25$ эта скорость приблизительно вдвое больше. Последнее свидетельствует о том, что в образцах с $y < 0,25$ действует дополнительный механизм спин-спиновой релаксации ядер меди. Почти неизменное при $T=4,2\text{ К}$ значение скорости T_2^{-1} в области y от 0,2 до 0,3, где обе скорости (T_1^{-1} и T_2^{-1}) при $T=120\text{ К}$ катастрофически замедляются, говорит о том, что дополнительный механизм ССР резонирующих ядер меди не зависит от концентрации носителей тока в "плоскостях" CuO_2 .

3. Обе скорости (T_1^{-1} и T_2^{-1}), измеренные при $T=120\text{ К}$, обнаруживают не слишком сильную, но все же заметную зависимость от дефицита кислорода в области $y \leq 0,23$. На наш взгляд, этот факт

-
- 10) Cohn J.L. et al. - Phys. Rev. B. - 1992. - V. 45. - P. 13140-13143.
 - 11) Bonn D.A. et al. - Phys. Rev. Lett. - 1992. - V. 68. - P. 2390-2393.
 - 12) Tei M. et al. Anomaly of Cu NQR transverse relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ // The Physics and Chemistry of Oxide Superconductors / Eds. Iye Y., Yasuoka H. - Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1992. - P. 369-371.
 - 13) From underdoped to overdoped regime in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$; an NMR investigation of single crystals / Berthier C. et al. (to be published in Applied Magnetic Resonance).

лосто отражает монотонную зависимость скоростей ядерной релаксации при $T > T_c$ от концентрации носителей тока. Однако в узкой области значений $0,23 \leq y \leq 0,25$ происходит резкий спад обеих скоростей, который свидетельствует о скачкообразном качественном изменении состояния вещества. Этот скачок приходится как раз на порог перколяции фазы Орто-I $y_c = 0,22 \pm 0,03$ ²⁾

В целом, анализ всей совокупности экспериментальных данных (включая результаты работ ^{14, 15)} с учетом выводов параграфа 3.2 приводит к следующим заключениям о происхождении линии $\langle P \rangle$ ^{63}Cu на частоте 31,5 МГц. Во всех образцах $\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ с $y < 0,5$ эта линия обязана центрам $^{63}\text{Cu}^{2+}$ (2) в плоскостях CuO_2 . Эзонанс в образцах с $y \leq 0,23$ наблюдается от ядер $\text{Cu}(2)$ в системе связанных кластеров Орто-I ("90K-плато"), в образцах с дефицитом кислорода y от 0,23 до ~0,3 - от ядер $\text{Cu}(2)$ в системе несвязанных (и непроводящих) кластеров Орто-I субкритического размера ($\leq \xi_{ab} \sim 15 \text{ \AA}$), в образцах с $y \geq 0,3$ - от ядер $\text{Cu}(2)$ в непроводящих кластерах фазы Орто-III.

Параграф 3.4 посвящен изучению СРР ядер ^{63}Cu в соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{K}$), легированных иттербием ($x=0+0,027$). Обнаружено, что обусловленные парамагнитной присоединением Yb^{3+} приращения скоростей $W(x, T) = T_1^{-1}(x, T) - T_1^{-1}(0, T)$ ядер $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$ различаются не только количественно, но и качественно (рис.2): 1) при $T=4,2\text{K}$ в области малых x ($\leq 0,012$) величины W линейно связаны с концентрацией Yb , отношение $W_{\text{Cu}(1)}/W_{\text{Cu}(2)}$ приблизительно равно 2; 2) с ростом температуры от 4,2K до 30K величины $W_{\text{Cu}(1)}$ увеличиваются, тогда как величины $W_{\text{Cu}(2)}$ от температуры не зависят. "Собственный" механизм релаксации ядер $\text{Cu}(2)$ при 4,2K становится совершенно неэффективным по сравнению с механизмом ядерной релаксации через присоединение Yb^{3+} . Анализ экспериментальных данных в рамках представлений о ядерной релаксации через парамагнитные примеси показал следующее. В соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при $T=4,2\text{K}$ реализуется случай быстрых флуктуаций локальных магнитных полей от ионов Yb^{3+} на ядрах меди, причем временем корреляции флуктуаций является время τ_1 СРР ионов Yb^{3+} . Скорость ССР ионов Yb^{3+}

4) Vega A.J. et al.-Phys.Rev.B.-1989.-V.39.-P.2322-2332.

5) Warren W.W., Jr. et al.-Phys.Rev.B.-1989.-V.39.-P.831-834.

($\tau_2^{-1} \approx 10^9 \text{ c}^{-1}$), вычисленная как корень квадратный из второго момента линии ЭПР Yb^{3+} становится сравнимой скоростью СРР (τ_1^{-1}) при концентрации $x \approx 0,01$.

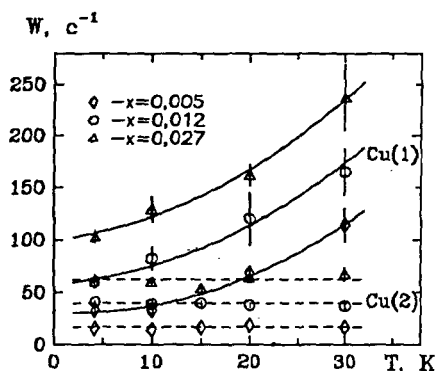


Рис.2. Зависимость приращения скорости спин-решечной релаксации W ядер ^{63}Cu от температуры $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($T_c \approx 92$ K).

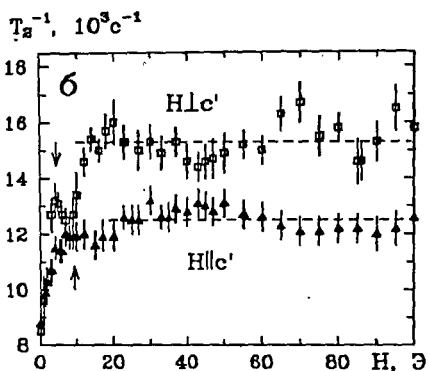
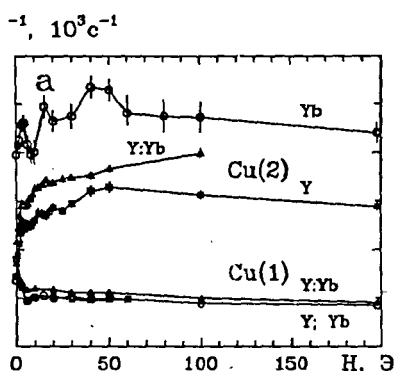
Возрастание величины $W_{\text{Cu}(1)}$ с повышением температуры связано с прямым воздействием флуктуирующих локальных полей ионов Yb^{3+} (в противном случае наблюдалась бы не менее сильная температурная зависимость величины $W_{\text{Cu}(2)}$). Вместе с тем, приращение $W_{\text{Cu}(1)}$ в интервале $T=4,2+30\text{K}$ все же зависит от концентрации иттербия. Поскольку содержание кислорода во всех образцах предполагается одинаковым (по условиям приготовления образцов), остается допустить, что возникновение дополнительного механизма СРР ядер $\text{Cu}(1)$ обязано разупорядочению кислорода в ближайших к примесным ионам Yb^{3+} "цепях" CuO и образованию вблизи дефектов парамагнитных медно-кислородных комплексов.

В параграфе 3.5 описаны исследования ССР ядер $^{63}\text{Cu}(2)$ в неориентированных порошках $Y_{1-x}Yb_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{K}$, $x=0$ и $0,012$; $T_c \approx 83\text{K}$, $x=1$) и ядер $^{63}\text{Cu}(1)$ в ориентированном порошке $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{K}$) при температуре $4,2\text{K}$ в слабых магнитных полях. Эти эксперименты имели целью обнаружение косвенным методом парамагнитных центров Cu^{2+} и изучение влияния этих парамагнитных центров на ССР ядер меди. Эксперименты с неориентированными порошками позволили установить следующие особенности ССР ядер меди в слабых полях (рис.3а).

Cu(1). Скорость релаксации во всех образцах уменьшается при включении поля. Это согласуется с представлением о том, что при расщеплении ядерных дублетов $|\pm 1/2\rangle$, $|\pm 3/2\rangle$ магнитным полем диполь-дипольное взаимодействие ядер меди ослабевает из-за расстройки резонансных частот. Полное замещение диамагнитных

ов Y^{3+} на парамагнитные ионы Yb^{3+} не приводит к заметному росту T_2^{-1} .

u(2). Скорость релаксации возрастает при включении поля, достигает максимума при $H \approx 50$ Э и лишь затем падает. В образцах Y и Yb скорость T_2^{-1} в поле $H=0$ выше, чем в образце $Y:Yb$, что естественным образом объясняется спин-спиновым взаимодействием в $Cu(2)$ с близкорасположенными магнитными ионами Yb^{3+} .



3. Скорости ССР ядер ^{63}Cu в неориентированных порошках $2Cu_3O_{7-y}$ (Y), $Y_{0,988}Yb_{0,012}Ba_2Cu_3O_{7-y}$ ($Y:Yb$), $YbBa_2Cu_3O_{7-y}$ (a) и в ориентированном порошке $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ (b) в нитном поле при температуре 4,2К.

Результаты экспериментов с неориентированными порошками детельствуют о том, что ядра $Cu(2)$ связаны сильным спин-новым взаимодействием с парамагнитными центрами. Отсутствие яния этих центров на ССР ядер $Cu(1)$ и очень сильное (такое как у ионов Yb^{3+}) воздействие на ССР $Cu(2)$, указывает на ализацию этих центров в "плоскостях" CuO_2 . Мы предполагаем, такими центрами могут быть ионы Cu^{2+} , которые расположены эпосредственном соседстве с резонирующими ядрами $Cu(2)$, надлежащими сверхпроводящей фазе вещества. В работе произ-ены расчеты вероятностей электронных переходов на частоте 5МГц в системе электронно-ядерных уровней энергии $^{63}Cu^{2+}$ в ориентированном порошке $YBa_2Cu_3O_7$. Результаты расчетов пока-ают, что электронные переходы, способные обеспечить флип-п процесс $S_{\pm}I_{\mp}$ и обмен энергией между парамагнитными ионами

$^{63}\text{Cu}^{2+}$ и резонирующими ядрами $^{63}\text{Cu}(2)$, попадают в область магнитных полей 0+200Э.

В экспериментах с ориентированным порошком $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ обнаружено (рис.3б), что положение максимума скорости ССР яд $^{63}\text{Cu}(2)$ в слабых полях зависит от ориентации поля относительно кристаллической оси с: "пик" T_{21}^{-1} наблюдается в поле $H=10Э$, "пик" T_{21}^{-1} - в поле $H=5Э$. Зеемановское расщепление уровней энергии парамагнитного центра со спином 1/2 и g -фактором сравнивается с величиной $\hbar \cdot 31,5\text{МГц}$ в поле $\approx 10Э$; для выполнения условия $g\mu_B H = \hbar \nu_0$ в поле $\approx 5Э$ требуется величина $g \approx 4$. Подобная анизотропия g -фактора характерна для дублета $|\pm 1/2\rangle$ парамагнитного центра со спином 3/2, когда начальное расщепление состояний $|\pm 1/2\rangle$ и $|\pm 3/2\rangle$ много больше зеемановских расщеплений. О возможном существовании в плоскостях CuO_2 парамагнитных комплексов со спином 3/2, образованных ферромагнитно связанными парами меди $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^--\text{Cu}^{2+}$, упоминалось в работе⁸⁾.

В целом исследования ССР ядер меди в слабых магнитных полях показывают, что ядра $\text{Cu}(2)$ связаны сильным спин-спиновым взаимодействием с парамагнитными центрами в "плоскостях" CuO . Возможными кандидатами на роль этих центров являются одиночно локализованные центры $\text{Cu}^{2+}(2)$ в несверхпроводящих фазах (кластерах) вещества и медно-кислородные комплексы $\text{Cu}(2)^{2+}-\text{O}^--\text{Cu}(2)^{2+}$ со спином 3/2.

Основные результаты работы

1. Методом ЯКР исследована магнитная релаксация ядер ^{63}Cu в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y=0,05; 0,18$). Обнаружено, что температурная зависимость скорости ССР ядер меди качественно изменяется при увеличении дефицита кислорода от 0,05 до 0,18: на кривой $T_1^{-1}(T)$ для ядер $\text{Cu}(2)$ практически исчезает излом при $T \approx T_c$, и зависимость $T_1^{-1}(T)$ становится более пологой - только при $T \approx 160\text{К}$, скорость релаксации ядер $\text{Cu}(1)$ в интервале температур 80+200К имеет слабую температурную зависимость. Увеличение скорости ССР T_2^{-1} ядер $\text{Cu}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ при $T > 100\text{К}$ объясняется флуктуирующими магнитными полями на ядрах меди. Оценки времени корреляции флуктуаций дали величину $\sim 2 \cdot 10^{-15}\text{с}$. Скорости T_2^{-1} ядер $\text{Cu}(2)$ и $\text{Cu}(1)$ при $T=4,2\text{К}$ заметно превосходят скорости

рости релаксации, обусловленные только диполь-дипольным взаимодействием ядерных моментов ^{63}Cu .

2. Экспериментально исследована зависимость магнитной релаксации ядер ^{63}Cu в образцах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($y=0,11+0,43$) от содержания кислорода на частоте ЯКР 31,5 МГц при температурах 4,2 К и 120 К. Дефицит кислорода $y \approx 0,25$, при котором обнаружено резкое уменьшение скоростей ССР и СРР ядер меди ($T=120\text{К}$), совпадает с порогом перколяции фазы орто-I. Высказано предположение, что сигнал ЯКР медленно релаксирующих центров меди на частоте 31,5 МГц при $0,23 \leq y \leq 0,3$ принадлежит ядрам $^{63}\text{Cu}(2)$ в неметаллических микродоменах фазы орто-I.

3. Экспериментально исследована СРР ядер ^{63}Cu в образцах $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($x=0; 0,005; 0,012; 0,027$) при $T < T_c \approx 92\text{К}$. Обнаружено различное поведение приращения скорости $W(x, T) = T_1^{-1}(x, T) - T_1^{-1}(0, T)$ ядер $\text{Cu}(1)$ и $\text{Cu}(2)$: $W_{\text{Cu}(2)}$ при $x \leq 0,012$ линейно зависит от концентрации ионов Yb и не меняется в температурном диапазоне 4,2+30 К, $W_{\text{Cu}(1)}$ ($x=0,005+0,012$) повышается при увеличении температуры от 4,2 К до 30 К. Показано, что в соединениях $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{К}$, $x \leq 0,01$) при $T=4,2+30\text{К}$ реализуется случай быстрых флуктуаций магнитных моментов ионов Yb^{3+} , причем скорость флуктуаций не превышает 10^9с^{-1} и определяется спин-решеточной релаксацией ионов Yb^{3+} . Температурная зависимость приращения скорости СРР ядер $\text{Cu}(1)$ указывает на наличие дополнительного (стимулированного примесными ионами Yb) механизма СРР, связанного, по-видимому, с разупорядочением кислорода в ближайших к примесным ионам "цепях" CuO .

4. Экспериментально исследована на частотах ЯКР при температуре 4,2 К спин-спиновая релаксация ядер ^{63}Cu в неориентированных порошках $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{К}$, $x=0$ и $0,012$; $T_c \approx 83\text{К}$, $x=1$) и магнитно-ориентированном порошке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ ($T_c \approx 92\text{К}$) в слабом магнитном поле. Обнаружено возрастание скорости ССР ядер $\text{Cu}(2)$ и уменьшение скорости ССР ядер $\text{Cu}(1)$ при увеличении внешнего магнитного поля. В магнитно-ориентированном порошке отчетливо выделяется максимум T_2^{-1} ("пик" $T_{2\parallel}^{-1}$ в поле $H=103$ и "пик" $T_{2\perp}^{-1}$ в поле $H=53$) ядер $^{63}\text{Cu}(2)$, положение которого зависит от ориентации магнитного поля относительно кристаллической оси c. Делается вывод, что ядра $\text{Cu}(2)$ связаны сильным спин-спиновым взаимодействием с парамагнитными центрами

ми, локализованными в "плоскостях" CuO_2 . В качестве кандидатов на роль этих центров называются "дефектные" центры Cu^{2+} , которые расположены в непосредственном соседстве с резонирующими ядрами $\text{Cu}(2)$ и парамагнитные медно-кислородные комплексы со спином $3/2$.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях.

1. ЯМР и ЯКР в высокотемпературной сверхпроводящей керамике / Бахарев О.Н., Егоров А.В., Жданов Р.Ш., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-Труды Итоговой конференции КГУ за 1987 год (Казань, 1988 г.): Тез. докл.-С.43-45.
2. Уменьшение скорости поперечной релаксации ядер ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $T < T_c$ / Бахарев О.Н., Жданов Р.Ш., Егоров А.В., Еремин М.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-Письма в ЖЭТФ.-1988.-Т.47.-Вып.8.-С.383-385.
3. Сужение однородной ширины линии ЯКР ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $T < T_c$ / Бахарев О.Н., Егоров А.В., Жданов Р.Ш., Еремин М.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-25 Всес. совещ. по физике низких температур (Ленинград, 25-27 октября 1988 г.) Тез. докл.-Ч.1.-С.35-36.
4. Исследование локальных полей на ядрах ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ методом ЯКР / Бахарев О.Н., Егоров А.В., Жданов Р.Ш., Еремин М.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-XVIII Всес. конф. по физике магн. явлений (Калинин, 3-6 октября 1988 г.): Тез. докл.-С.35-36.
5. Ширина линии ЯКР ^{63}Cu в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Бахарев О.Н., Егоров А.В., Еремин М.В., Жданов Р.Ш., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-1 Всес. совещ. по высокотемп. сверхпроводимости (Харьков, 20-23 декабря 1988 г.): Тез. докл.-Т. II.-С.91-92.
6. Модели центров квадрупольного резонанса ядер меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Еремин М.В., Грабой И.Э., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А.-Письма в ЖЭТФ.-1989.-Т.49.-Вып.8.-С.446-448.
7. ^{63}Cu nuclear spin-spin relaxation and local singlet pairing models in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Eremin M.V., Graboy I.E., Egorov A.V., Naleto V.V., Tagirov M.S., Teplov M.A.-International seminar on high temperature superconductivity (Dubna, June28-July1 1989): Proc.-P.69.

8. Модели магнитной релаксации ядерных спинов Cu(2) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / Завидонов А.Ю., Еремин М.В., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. - Письма в ЖЭТФ. - 1989. - Т.50. - Вып.4. - С.179-181.
9. Модели центров ЯКР меди в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Еремин М.В., Егоров А.В., Грабой И.Э., Завидонов А.Ю., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. - II Всес. совещ. по высокотемп. сверхпроводимости (Киев, 25-29 сентября 1989 г.): Тез. докл. - Т.1. - С.192-193.
10. ЯКР меди и спаривание $3d-2p$ дырок в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Еремин М.В., Бахарев О.Н., Жданов Р.Ш., Грабой И.Э., Завидонов А.Ю., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. - X Международный симпозиум по эффекту Яна-Теллера (Кишинев, 25-29 сентября 1989 г.): Тез. докл. - С.57.
11. ^{63}Cu NQR and Nuclear Relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Zavidonov A.Yu., Eremin M.V., Egorov A.V., Naletov V.V., Tagirov M.S., Teplov M.A. - Proc. of the USSR and FRG Bilateral Seminar (Tallinn, Okt.30-Nov.5, 1989): Abstracts. - P.255-256.
12. Models of ^{63}Cu NQR centers and nuclear relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Eremin M.V., Anikeenok O.A., Egorov A.V., Zavidonov A.Yu., Naletov V.V., Tagirov M.S., Teplov M.A., Chebotaev N.M. - Progress in High Temperature Superconductivity. - 1990. - V.21. - P.538-543.
13. ^{63}Cu nuclear magnetic relaxation in YBaCuO / Bakharev O.N., Egorov A.V., Naletov V.V., Tagirov M.S., Teplov M.A. - 25 Congress Ampere (Stuttgart, 1990): Abstracts. - P.271-272.
14. Ядерный квадрупольный резонанс и ядерная магнитная релаксация в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Завидонов А.Ю., Еремин М.В., Бахарев О.Н., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. - СФХТ. - 1990. - Т.3. No 8. - С.1597-1611.
15. Ядерная магнитная релаксация ^{63}Cu в соединениях $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.82}$ / Бахарев О.Н., Егоров А.В., Налетов В.В., Тагиров М.С., Теплов М.А. - 26 Всес. совещ. по физике низких температур (Донецк, 19-21 июня 1990 г.): Тез. докл. - С.44-45.
16. Спин-решеточная релаксация ядер ^{63}Cu в $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ при низких температурах / Налетов В.В., Егоров А.В., Жданов Р.Ш., Тагиров М.С., Теплов М.А. - ФНТ. - 1991. - Т.17, No 10.

-С.1341-1344.

17. Спин-спиновая релаксация $^{63}\text{Cu}(2)$ и локализованные центры $\text{Cu}^{2+}(2)$ в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / Аникеенко О.А., Еремин М.В., Жданов Р.Ш., Налетов В.В., Родионова М.П., Теплов М.А. -Письма в ЖЭТФ.-1991.-Т.54.-Вып.3.-С.154-159.
18. ^{63}Cu spin-lattice relaxation in $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ at low temperatures / Naletov V.V., Egorov A.V., Zhdanov R.Sh., Tagirov M.S., Teplov. M.A.-Int. conf. of HTSC-LP (Moscow, May 11-15, 1991): Abstracts.-P.S12.
19. Спин-решеточная релаксация ядер ^{63}Cu в $\text{Y}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ / Налетов В.В., Егоров А.В., Жданов Р.Ш., Тагиров М.С., Теплов М.А.-III Всес. совещ. по ВТСП (Харьков, 15-19 апреля, 1991 г.): Тез. докл.-Т.1.-С.217-218.
20. Марвин О.Б., Налетов В.В. Поперечная релаксация ядер $^{63}\text{Cu}(2)$ в ориентированном порошке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,95}$ в слабых магнитных полях // 29-е Совещание по физике низких температур (Казань, 30 июня-4 июля 1992 г.): Тез. докл.-Ч.1.-С.83.

Накет

Сдано в набор 24.09.92 г. Подписано в печать 9.07.92 г.
Форм.бум. 60 х 84 I/I6. Печ.л. I. Тираж 100. Заказ 506.

Лаборатория оперативной полиграфии КГУ
420008 Казань, Ленина, 4/5